

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-027980

(43)Date of publication of application : 14.02.1984

(51)Int.Cl.

C09K 11/465

// C09K 11/28

G21K 4/00

(21)Application number : 57-137374

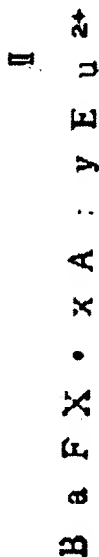
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing :

09.08.1982

(72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) FLUOPHOR AND ITS PREPARATION



(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an Eu-activated barium halide fluophor excellent in the intensity of stimulated luminance when excited with electromagnetic wave, by mixing raw materials for the fluophor such as BaF<sub>2</sub> and EuBr<sub>3</sub> and tetrafluoroboric acid compd. and burning the mixture.

CONSTITUTION: Raw materials for the fluophor such as BaF<sub>2</sub>, BaBr and EuBr<sub>3</sub> are blended so that the composition of the resultant fluophor may stoichiometrically correspond to formula I (where X is halogen; 0<y≤0.1). The mixture is burned to obtain a divalent Eu-activated barium halide fluophor of formula II (where A is burned tetrafluoroboric acid compd.). The fluophor shows a high intensity of stimulated luminance when irradiated with a radiation such as X-ray and excited with an electromagnetic wave having a wave length of

450W 800nm.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—27980

Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/465  
C 09 K 11/28  
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号  
7215—4H  
7215—4H  
6656—2G

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月14日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 蛍光体およびその製造法

⑯ 発明者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑰ 特 願 昭57—137374

⑱ 出 願 昭57(1982)8月9日

⑲ 発 明 者 梅本千之  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式 (I) :



(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、テトラフルオロホウ酸化合物の組成物であり；そして、xは、 $10^{-2} \leq x \leq 0.1$  の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.1$  の範囲の数値である)

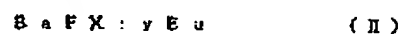
で表わされる二価のユーロピウム活性化ハロゲン化バリウム蛍光体。

2. 組成式 (I) におけるXおよびyが、それぞれ、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-2}$ 、および、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-2}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式 (I) におけるAが、 $NaBF_4$ 、 $KBF_4$ 、および $NH_4BF_4$  からなる群より選

ばれる少なくとも一種のテトラフルオロホウ酸塩の組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 化学能率的に組成式 (II) :

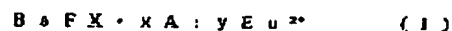


(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、yは、 $0 < y \leq 0.1$  の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように配合された蛍光体原料配合物に、

テトラフルオロホウ酸化合物を、上記蛍光体原料配合物に含まれるバリウムイオン原子当りxモル(ただし、xは、 $10^{-2} \leq x \leq 0.1$  の範囲の数値)配合し、

次いで、得られた配合物を焼成することを特徴とする組成式 (I) :



(ただし、X、x、およびyの定義は前述と同様であり；そして、Aは、テトラフルオロホウ酸

化合物の脱成物である)

で表わされる二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロビウムにより賦活されている非化ハロゲン化バリウム蛍光体およびその製造法に関するものである。

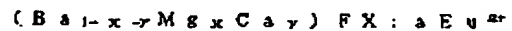
二価のユーロビウムで賦活した非化ハロゲン化バリウム蛍光体は、X線などの放射線で励起すると、390nm付近に発光極大を有する近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、X線などの放射線に対する吸収効率が低いことが知られていた。さらに、近年になって、二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体は、X線などの放射線の照射を受けてそのエネルギーを吸収した後、450~800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は遅延発光を示すことが見出されている。こ

は、人体の被曝線量を軽減させ、あるいはのうの電圧的過電を容易にさせる必要から、遅延発光の発光輝度は、できる限り高いことが望まれる。また同時に、蛍光体を、瞬時発光を利用する放射線増感紙(増感スクリーン)に貼付する場合においても、人体の被曝線量を極力少なくするために、その蛍光体は、瞬時発光の発光輝度ができる限り高いことが望まれる。従って、放射線像変換パネルあるいは放射線増感紙に使用される蛍光体については、それぞれの用途において、遅延発光の発光輝度あるいは瞬時発光の発光輝度を、可能な限り向上させる技術の開発が望まれている。ただし、放射線の照射対象が特に人体である場合には、瞬時発光の発光輝度あるいは遅延発光の発光輝度の向上の程度は必ずしも徹底的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも、発光輝度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味があるといえる。

本発明は、上記のような理由から、X線などの放射線を照射したのち450~800nmの波長

のような理由により、二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体は、近年において、特にその輝度性を利用する放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目され、多くの研究が行なわれている。

たとえば、特開昭55-12143号公報は、二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体において、蛍体を構成するバリウムの一部を、他の特定のアルカリ土類金属で置換した放射線像変換パネル用の蛍光体を開示している。該公報によれば、その組成式は、



(但し、XはB r およびClの中の少なくとも1つであり、x, y, およびaはそれぞれ $0 < x + y \leq 0.6$ ,  $x, y \geq 0$ , および $1.0 - a \leq a \leq 6 \times 10^{-2}$ なる条件を満たす数である。)

で表わされる。

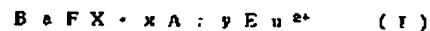
ところで、蛍光体を輝度性蛍光体として、特に医療診断を目的とするX線写真用などの放射線増感紙用の放射線像変換パネルに用いる場合に

前述の電磁波で励起した時の、遅延発光輝度の向上した二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、X線などの放射線で励起した時の瞬時発光輝度の向上した二価のユーロビウム賦活非化ハロゲン化バリウム蛍光体、およびその製造法を提供することもその目的とするものである。

上記の目的は、本発明の蛍光体およびその製造法により達成することができる。

すなわち、本発明が提供する蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、Xは、Cl, B r, およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、テトラフルオロホウ酸化合物の脱成物であり；そして、xは、 $1.0 - a \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である)

て表わされる二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体である。

上記の組成式(Ⅰ)で表わされる二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、化学量論的に組成式(Ⅱ)：



(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように混合された蛍光体原料混合物に、

テトラフルオロホウ酸化合物を、上記蛍光体原料混合物に含まれるバリウム1グラム原子当りxモル(ただし、xは、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値)配合し、

次に、得られた混合物を焼成することからなる製造法により効果的に得ることができる。

組成式(Ⅰ)を有する本発明の二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に、X線

による群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化バリウム、

3)  $\text{EuCl}_2$ 、 $\text{EuBr}_2$ 、および $\text{EuI}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化ユーロピウム、および、

4) テトラフルオロホウ酸化合物、を用いる。

上記4)のテトラフルオロホウ酸化合物は、入手の容易さ、その安定性、得られる蛍光体の蛍光領域において吸収およびそれ自体が発光を起こさないなどの点から、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、および $\text{NH}_4\text{BF}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のテトラフルオロホウ酸塩であることが好ましい。

蛍光体の製造に於ては、まず、上記1)の弗化バリウム、2)のハロゲン化バリウム、および3)のハロゲン化ユーロピウムを、化学量論的に組成式(Ⅱ)：



(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからな

る群外線、電子線などの放射線を照射したのち、その蛍光体を450~800nmの波長領域の電磁波で励起すると、従来より知られている二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を用いて同様な操作を行なった場合に比較して、明らかに強い輝光を示す。

また、組成式(Ⅰ)を有する本発明の二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、従来公知の二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を用いて同様な操作を行なった場合に比較して、さらに高輝度の近紫外光(瞬時発光)を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価のユーロピウム賦括弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1)  $\text{BaF}_2$  (弗化バリウム)、

2)  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、および $\text{BaI}_2$ か

る群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合する。この混合操作は一般に懸濁液の状態で行なう。その後、この蛍光体原料混合物の懸濁液から水分を除去して固体状の乾燥混合物を得る。この水分の除去操作は、常温もしくはあまり高くない温度(たとえば、200°C以下)にて、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なうのが好ましい。次に、得られた乾燥混合物を乳鉢などを用いて微細に粉砕した後、その粉砕物に、上記4)のテトラフルオロホウ酸化合物を、上記乾燥混合物に含まれるバリウム1グラム原子当りxモル(ただし、xは、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値)添加し、充分に混合してテトラフルオロホウ酸化合物含有蛍光体原料混合物を得る。

本発明の蛍光体においては、X線などの放射線で照射した時の輝光あるいは瞬時発光の輝度の点から、上記のxおよびyはそれぞれ、10<sup>-4</sup>

$\leq x \leq 10^{-2}$ 、および、 $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが特に好ましい。

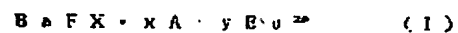
次に、上記のようにして得られた蛍光体原料配合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行う。焼成温度は500～1000℃が適当である。焼成時間は蛍光体原料配合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの還元性の雰囲気を利用する。すなわち、その還元性の雰囲気によって、焼成過程において三価のユーロピウムを二価のユーロピウムに還元する。

なお、上記の焼成条件で蛍光体原料の配合物を一度焼成した後、その焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉碎し、そののちにその焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ再焼成を行なってもよい。再焼成の際の焼成温度は500

～800℃、そして、焼成時間は0.5～12時間が適当である。再焼成における焼成雰囲気としては、上記の還元性の雰囲気のほかに、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気を利用することができる。

最後に、焼成処理を終えた焼成物を微細に粉碎し、粉末状の本発明の蛍光体を得る。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、組成式(1)：



(ただし、X、x、およびyの定義は前述と同一であり；そして、Aは、テトラフルオロホウ酸化合物の焼成物である)

で表わされるものである。

上記の組成式(1)で表わされる本発明の蛍光

体におけるxの値、すなわち、テトラフルオロホウ酸化合物の焼成物の含有量と、本発明の蛍光体の発光輝度との関係は、たとえば、第1図のグラフに示すような関係にある。

第1図は、本発明の蛍光体の一例である組成式  $BaF_2Br \cdot xA : 0.001 Eu^{2+}$  (ただし、Aは  $NbF_5$  の焼成物である) で表わされる蛍光体に、管電圧よりKVのX線を照射した後、He-Neレーザ光(波長632.8nm)で励起した時の輝度発光の輝度と、蛍光体中のテトラフルオロホウ酸ナトリウム焼成物の含有量(x値：蛍光体原料に添加したテトラフルオロホウ酸ナトリウムの添加量に対応)との関係を示すものである。

第1図から明らかなように、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、テトラフルオロホウ酸ナトリウムを一定の範囲内で添加することによって輝度発光の輝度が増大する。そして、その含有量(x値)がおよそ3.3×10<sup>-2</sup>(蛍光体中のバリウム1グラム原子あたりのテト

ラフルオロホウ酸ナトリウムの添加モル量)の時に発光輝度は最大となるが、含有量が10<sup>-2</sup>を超えると発光輝度は、逆に低下する。このような傾向は、組成式(1)のAを、前述の他のテトラフルオロホウ酸化合物の焼成物に換えた場合についても同様に現われる。また第1図は、本発明の蛍光体の一例の、輝度発光におけるx値と発光輝度との関係を示すものであるが、このような傾向は、本発明の蛍光体の、同時発光におけるx値と発光輝度との関係についても同様に現われる。

以上述べたように本発明の蛍光体は、X線などの放射線を照射した後に、450～800nmの波長領域の電磁波を照射した時の輝度発光の輝度か、従来の二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して明らかに増大するのである。また、本発明の蛍光体は、従来の二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、X線などの放射線で照射した時の同時発光の輝度についても増大する。

従って、本発明の蛍光体は、特に放射線像管装

バル用の蛍光体として、あるいは、放射線増感剤用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例1】

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783gを蒸馏水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉砕した後、その粉砕物にテトラフルオロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBF}_4$ ) 0.72gを添加し混合して、均一な配合物とした。

次に、得られた蛍光体原料配合物をアルミナルツボに充填し、これを高圧電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて

( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{NaBF}_4$ の焼成物である)を得た。

#### 【実施例2】

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物にテトラフルオロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBF}_4$ ) 2.16gを添加し混合して、均一な配合物とした。

上記の蛍光体原料配合物を用いて、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 9.9 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{NaBF}_4$ の焼成物である)を得た。

#### 【比較例1】

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥およ

び粉砕を行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉砕した後、その焼成物粉末を再びアルミナルツボに充填し、真空雰囲気中にて600℃の温度で1時間の焼成(二次焼成)を行なった。二次焼成が完了した後、焼成物を冷却し、これを微細に粉砕して、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{NaBF}_4$ の焼成物である)を得た。

#### 【実施例3】

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物にテトラフルオロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBF}_4$ ) 0.072gを添加し混合して、均一な配合物とした。

上記の蛍光体原料配合物を用いて、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム

び粉砕を行ない、粉砕物を得た。

上記の蛍光体原料配合物(粉砕物)を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

次に、実施例1、2、3、および比較例1で得られた各々の蛍光体に、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光(波長632.8nm)で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第1表に示す。

第1表

	x	相対発光輝度
実施例1	$3.3 \times 10^{-3}$	150
実施例2	$3.3 \times 10^{-3}$	115
実施例3	$9.9 \times 10^{-3}$	120

比較例 1                      0                      100

## 〔実施例4〕

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783gを蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉砕した後、その粉砕物にテトラフルオロホウ酸カリウム ( $\text{KBF}_4$ ) 0.083gを添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-4} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{KBF}_4$ の焼成物である)を得た。

次に、得られた蛍光体に、管電圧80KVpの

間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉砕した後、その粉砕物にテトラフルオロホウ酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) 0.070gを添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-4} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{NH}_4\text{BF}_4$ の焼成物である)を得た。

次に、得られた蛍光体に、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長632.8nm)で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第3表に示す。また、第3表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

X線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長632.8nm)で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第2表に示す。また、第2表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第2表

	X	相対発光輝度
実施例4	$3.3 \times 10^{-4}$	230
比較例1	0	100

## 〔実施例5〕

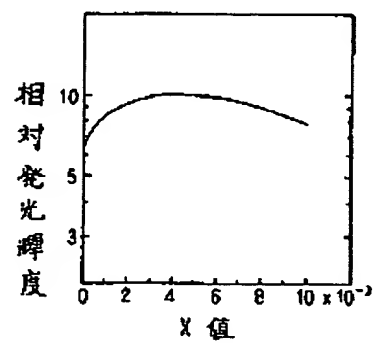
弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783gを蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を80℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時

第3表

	X	相対発光輝度
実施例5	$3.3 \times 10^{-4}$	110
比較例1	0	100

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体の一例の組成式  $\text{BaFBr} \cdot x \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  (ただし、Aは $\text{NaBF}_4$ の焼成物である)で表わされる蛍光体におけるテトラフルオロホウ酸ナトリウム焼成物の含有量 (x例)と、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光 (波長632.8nm)で励起した時の輝度発光の輝度との間の典型的な関係を示す図である。



第 1 图